

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348414

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
C08J 3/20
C08J 3/22
C08K 9/06
C08L 25/06
C08L101/00

(21)Application number : 2001-153928

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.2001

(72)Inventor : SATO HARUHIRO
ITO KAZUHIKO
ABIKO TOSHIYA

(54) POLYOLEFIN COMPOSITE RESIN AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent, lightweight and high-rigid polyolefin composite resin containing a layered compound.

SOLUTION: The polyolefin composite resin is produced by mixing and kneading a silane-treated layered compound that is prepared by being treated with an alkali metal compound and/or alkaline earth metals compound and polyolefin, with the layered compound, organosilane compound and material treated by protic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-348414
(P2002-348414A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20		C 0 8 J 3/20	B 4 J 0 0 2
3/22	C E S	3/22	C E S
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	
C 0 8 L 25/06		C 0 8 L 25/06	
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-153928 (P2001-153928)

(22) 出願日 平成13年5月23日 (2001. 5. 23)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 佐藤 治仁

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系複合樹脂及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 層状化合物を含有する透明で軽量且つ高剛性のポリオレフィン系複合樹脂を提供すること。

【解決手段】 層状化合物、有機シラン化合物及びプロトン性溶媒の処理物に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物で処理して得られたシラン処理層状化合物と、ポリオレフィンを熱時混練することにより、ポリオレフィン系複合樹脂を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層状化合物、有機シラン化合物及びプロトン性溶媒の処理物に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を処理して得られたシラン処理層状化合物と、ポリオレフィンからなるポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 2】 シラン処理層状化合物が 0.2～80 質量%及びポリオレフィン 20～99.8 質量%からなる請求項 1 記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 3】 層状化合物が、層電荷 0.1～0.7 を有する 2:1 型層状化合物である請求項 1 又は請求項 2 記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 4】 有機シラン化合物が、一般式 (1)

$$R^1_{4-n}SiX_n \quad (1)$$

(式中、 R^1 は、ヘテロ原子を含まないアルキル基又はアルケニル基を示し、同一でも異なってもよい。 X はケイ素と直接結合する元素がハロゲン、窒素又は酸素である基を示し、 X が複数ある場合、 X は同一でも異なってもよい。 n は 1～3 の整数である。)で表される有機シラン化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 5】 有機シラン化合物が、一般式 (2)

$$R^2_2SiX_2 \quad (2)$$

(式中、 R^2 は、アルキル基又はアルケニル基を示し、同一でも異なってもよく、炭素数の総数が 2～4 である。 X はケイ素と直接結合する元素がハロゲン、窒素又は酸素である基を示し、同一でも異なってもよい。)で表される有機シラン化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 6】 プロトン性溶媒が、水、カルボン酸水溶液及びアルコール水溶液から選ばれる 1 種以上の溶媒である請求項 1～5 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 7】 アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物が、水酸化物、炭酸化物、炭酸水素化物、脂肪酸塩から選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 1～6 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 8】 アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、層状化合物の層電荷から算出されたイオン交換容量の 60～1000% の含有量である請求項 1～7 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 9】 請求項 1～7 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂と熱可塑性樹脂を配合してなる複合樹脂組成物であって、層状化合物を 0.1～30 質量%含有する複合樹脂組成物。

【請求項 10】 熱可塑性樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンから選ばれる 1 種以上の樹脂である請求項 9 記載の複合樹脂組成物。

【請求項 11】 層状化合物、有機シラン化合物及びプ

ロトン性溶媒の処理物に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を処理して得られたシラン処理層状化合物と、ポリオレフィンを熱時混練することを特徴とするポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【請求項 12】 層状化合物 1 質量部をプロトン性溶媒 20～1000 質量部に分散後、有機シラン化合物で処理する請求項 11 記載のポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【請求項 13】 層状化合物と有機シラン化合物を処理後、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物で処理する請求項 11 又は請求項 12 記載のポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【請求項 14】 アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の添加により、層状化合物、有機シラン化合物、プロトン性溶媒及び、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物からなるスラリーの pH を 8 以上とする請求項 11～13 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【請求項 15】 層状化合物が、層電荷 0.1～0.7 を有する 2:1 型層状化合物である請求項 11～14 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【請求項 16】 有機シラン化合物が、一般式 (1)

$$R^1_{4-n}SiX_n \quad (1)$$

(式中、 R^1 は、ヘテロ原子を含まないアルキル基又はアルケニル基を示し、同一でも異なってもよい。 X はケイ素と直接結合する元素がハロゲン、窒素又は酸素である基を示し、 X が複数ある場合、 X は同一でも異なってもよい。 n は 1～3 の整数である。)で表される有機シラン化合物である請求項 11～15 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【請求項 17】 プロトン性溶媒が、水、カルボン酸水溶液及びアルコール水溶液から選ばれる 1 種以上の溶媒である請求項 11～16 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【請求項 18】 アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物が、水酸化物、炭酸化物、炭酸水素化物、脂肪酸塩から選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 11～17 のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状化合物、有機シラン化合物及びプロトン性溶媒の処理物に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物で処理して得られたシラン処理層状化合物と、ポリオレフィンからなるポリオレフィン系複合樹脂及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】層状ケイ酸塩等の層状化合物を樹脂に配合して機械物性を改良する技術は公知である。しかし、

押出機等の混練機を用いて樹脂と層状化合物を熔融混練しても、層状化合物を高度に分散することは難しく、少量の配合比で機械物性を改良することは困難であった。そこで、層状化合物を化学処理して分散性を高める試みがなされている。例えば、特開平10-259017号公報には、モンモリロナイト等のスメクタイト族粘土鉱物をシラン化合物で処理した粘土複合体を、ヘキサンの分散媒に分散し、シリコン化合物等を分散安定化剤として配合して調製した粘土複合剤層状化合物を、ポリプロピレン等の樹脂と熔融混練して弾性率等の機械物性を改善する技術が開示されている。層電荷0.1~0.7を有するスメクタイト族粘土鉱物等の層状化合物は、水や水溶液中で高度に分散するが、このままではシラン化合物による疎水化処理（シラン処理）が進行しにくく、処理物のろ過が難しかった。そこで、特開平10-259017号公報では、ろ過を容易にするため、酸性条件下でシラン処理がなされている。しかしながら、酸性条件下で得られるシラン処理物は、ポリオレフィンに分散し難く、剛性の向上効果が低い。このため、特開平10-259017号公報では、シラン処理後、分散安定化剤を配合している。又、本願発明者らは、特開平10-259017号公報において、PHを調製しない条件下でシラン処理すると、ろ過が困難であるばかりでなく、シラン処理物を乾燥すると粉碎が困難な固体となることを確認した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、調製が容易なシラン処理層状化合物を使用し、透明で軽量且つ高剛性のポリオレフィン系複合樹脂及びその製造法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、層状化合物、有機シラン化合物及びプロトン性溶媒の処理物を、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物で処理したシラン処理層状化合物をポリオレフィンに配合すると、透明で軽量且つ高剛性のポリオレフィン系複合樹脂を得ることができることを見出したものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明において、層状化合物としては、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が挙げられる。粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾けば剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水珪酸塩をいう。これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面がたがいに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物で

あり、含有するイオンが交換可能なものをいう。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものがある。

【0006】例えば、粘土鉱物としてフィロ珪酸類が挙げられる。フィロ珪酸類としては、フィロ珪酸やフィロ珪酸塩が挙げられる。フィロ珪酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族または雲母族とパーミキュライト族との混合層鉱物等が挙げられる。また、合成品として、弗素四珪素雲母、ラポナイト、スメクトン等が挙げられる。その他、 α -Zr(HPO₄)₂、 γ -Zr(HPO₄)₂、 α -Ti(HPO₄)₂及び、 γ -Ti(HPO₄)₂等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物を挙げることができる。本発明においては、層電荷0.05~0.8、特に0.1~0.7を有する2:1型層状化合物を用いることが好ましい。特に、スメクタイト（層電荷0.2~0.6）と呼ばれる粘土鉱物群が望ましく、更に、ヘクトライト、サポナイト、モンモリロナイトが好ましく、特にモンモリロナイトが好ましい。合成物としては、弗素四珪素雲母（層電荷0.6）が好ましい。

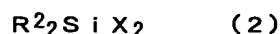
【0007】本発明において用いる、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の形状は、体積平均粒子径が10 μ m以下である粒子が好ましく、体積平均粒子径が3 μ m以下である粒子がさらに好ましい。また、一般に粒子の粒子形状は粒径分布を有するが、体積平均粒子径が10 μ m以下であって、体積平均粒子径が3.0 μ m以下の含有割合が10質量%以上である粒径分布を有することが好ましく、体積平均粒子径が10 μ m以下であって、体積平均粒子径が1.5 μ m以下の含有割合が10質量%以上である粒径分布を有することがさらに好ましい。体積平均粒子径及び含有割合の測定方法としては、例えば、レーザー光による光透過性で粒径を測定する機器（GALA Production Ltd. 製のCIS-1）を用いる測定方法が挙げられる。

【0008】本発明で用いる有機シラン化合物としては、一般式（1）



（式中、R¹は、ヘテロ原子を含まないアルキル基又はアルケニル基を示し、同一でも異なってもよい。Xはケイ素と直接結合する元素がハロゲン、窒素又は酸素である基を示し、Xが複数ある場合、Xは同一でも異なってもよい。nは1~3の整数である。）で表される有機シラン化合物が挙げられる。ヘテロ原子を含まないアルキル基又はアルケニル基としては、炭素数が2~12であることが好ましい。ヘテロ原子を含まないアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基等が

挙げられる。ヘテロ原子を含まないアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、本発明においては炭素数2～4のものが好ましい。Xはハロゲン原子、又はケイ素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基であり、ハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素及び沃素が挙げられ、本発明においては塩素が好ましい。ケイ素と直接結合する元素が窒素である基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、トリアゾール基、イミダゾール基等が挙げられる。ケイ素と直接結合する元素が酸素である基としては、アルキコシ基やアリールオキシ基等が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、本発明においてはメトキシ基やエトキシ基が好ましい。一般式(1)で表される有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、*t*-ブチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン；ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、エチルメチルジクロロシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、イソプロピルメチルジクロロシラン、*n*-ヘキシルメチルジクロロシラン、ジ-*n*-ヘキシルジクロロシラン、ドコシルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン等のジクロロシラン；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、*t*-ブチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン等のトリクロロシラン；上記化合物における塩素の部分其他のハロゲン元素で置き換えたハロシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等のアルコキシシラン、更には、ジメチルジメチルアミノシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、1-トリメチルシリル-1, 2, 4-トリアゾール、1-トリメチルシリルイミダゾール、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロトリシラザン等の窒素含有化合物が挙げられる。更に、有機シラン化合物が、一般式(2)



(式中、 R^2 は、アルキル基又はアルケニル基を示し、同一でも異なってもよく、炭素数の総数が2～4である。Xはケイ素と直接結合する元素がハロゲン、窒素又は酸素である基を示し、同一でも異なってもよい。)で表される有機シラン化合物が好ましい。

【0009】アルキル基又はアルケニル基としては、R²の炭素の総数が特に2～4であることが好ましい。ア

ルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基等が挙げられる。Xはハロゲン原子、又はケイ素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基であり、ハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素及び沃素が挙げられ、本発明においては塩素が好ましい。ケイ素と直接結合する元素が窒素である基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、トリアゾール基、イミダゾール基等が挙げられる。ケイ素と直接結合する元素が酸素である基としては、アルキコシ基やアリールオキシ基等が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、本発明においてはメトキシ基やエトキシ基が好ましい。一般式(2)で表される有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、イソプロピルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン等のジクロロシラン；上記化合物における塩素の部分其他のハロゲン元素で置き換えたハロシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等のアルコキシシラン、更には、ジメチルジメチルアミノシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン等の窒素含有化合物が挙げられる。層状化合物のシラン処理は、特定の層電荷を有する層状化合物の水膨潤性を利用し、水中で処理することが好ましい。従って、有機シラン化合物も水溶性であることが好ましい。ハロゲノシラン、アルコキシシラン等は水で加水分解を受け、ヒドロシランとなり水溶性が増大するため好ましい。有機シラン化合物のアルキル基等の疎水部の分子量が増大すると加水分解を受け、水溶性は減少し、シラン処理は円滑に進行しない。このため、このシラン処理層状化合物を配合したポリオレフィン系複合樹脂の物性(剛性)は向上しない場合がある。有機シラン化合物の溶解性を増大させるため、水-アルコール系等を採用することもできるが、層状化合物の分散性が低下する場合があります。シラン処理が十分に進行しない。以上より、有機シラン化合物の疎水部の分子量が小さいものが好ましい。層状化合物1質量部に対する有機シラン化合物の使用量としては、0.001～1質量部、好ましくは0.01～1質量部が良い。

【0010】本発明で用いるプロトン性溶媒は、水酸基を有する化合物であり、具体的には、水、メチルアルコール、エチルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、ギ酸、酢酸及びこれらの混合物を意味する。特に、水が好ましい。層状化合物1質量部に対するプロトン性溶媒の使用量は、1～1万質量部、好

ましくは20~1000質量部がよい。

【0011】本発明で用いるアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物（以下、アルカリ金属化合物等と略記する場合がある。）としては、これらの水酸化物、炭酸化物、炭酸水素化物、脂肪酸塩が挙げられる。具体的には、水酸化リチウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。特に、ナトリウム化合物が安価で、水溶性でもあり、取り扱いが容易なため好ましい。層状化合物1質量部に対するアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の使用量は、0.001~1質量部、好ましくは0.05~5質量部がよい。アルカリ金属化合物等の使用量は、後記するシラン処理後の液中pH、シラン処理時に使用する液体量、層状化合物の量、及び層状化合物の層電荷を考慮して決定する。例えば、ハロゲン化シラン化合物を用いてシラン処理を行う場合には、シラン化合物に対してアルカリ金属化合物等を、0.5~5倍モル量を目安として使用すれば良い。又、アルコキシシラン化合物を用い、塩酸酸性条件でシラン処理する場合には、シラン処理に使用した塩酸のモル数に対して、アルカリ金属化合物等を、0.5~5倍モル量を目安として使用すれば良い。又、酸性条件を緩和してシラン処理を行う場合、即ち、pH=3~5の条件下でシラン処理を行う場合には、アルカリ金属化合物等の使用量は、層状化合物の使用量による。この場合、層状化合物1質量部に対するアルカリ金属化合物等の使用量は、0.05~0.2質量部とするのが良い。以上は、ポリオレフィン系複合樹脂の製造法における、好適な製造条件である。ポリオレフィン系複合樹脂に含まれるアルカリ金属化合物等の量としては、層状化合物の層電荷から算出されたイオン交換量の60~1000%となるような量が好適である。

【0012】層状化合物、有機シラン化合物、プロトン性溶媒及びアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の配合割合及び処理条件の代表例を以下に述べる。層状化合物を、プロトン性溶媒に分散し、これに有機シラン化合物を添加する。添加後、混合液が酸性でない場合は、塩酸等の酸を添加し（有機シラン化合物のXがハロゲンの場合は酸を添加する必要はない）溶液を酸性に保ち、加熱、攪拌する。攪拌を継続すると、溶液は懸濁状態となり、シラン処理が完結する。処理温度は、0~200℃、好ましくは80~100℃、である。処理時間は、0.5~5時間が好適である。次に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を添加攪拌し、処理液をアルカリ性とした後、ろ過する。スラリーのPHは、8以上、好ましくは9以上が良い。得られたシラン処理層状化合物を乾燥すると、粉砕

がきわめて容易な固形物を得ることができる。乾燥温度は、-20~150℃が好ましい。乾燥温度が0℃以下の場合には、例えば、凍結乾燥を採用することができる。又、80~150℃で乾燥する場合には、例えば、熱風乾燥を採用することができる。本発明の特徴は、アルカリ性にしても、ろ過速度が酸性の場合と変わらないことである。次に、このシラン処理層状化合物と、ポリオレフィン系複合樹脂を熱時混練し、ポリオレフィン系複合樹脂を製造する。混練とは、ポリオレフィン系複合樹脂にせん断力作用させる操作を言う。その操作には、単軸又は多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール、プラストミル等を使用することができる。回転数としては、1~3000rpm、好ましくは10~1000rpmが良い。混練処理圧力としては、0~40MPa、好ましくは、0.1~10MPaが挙げられる。混練処理温度としては、ポリオレフィン系複合樹脂中のポリオレフィン重合体が熔融する温度でよいが、一般に100~300℃の範囲、好ましくは160~230℃がよい。混練処理時間としては、10秒~1時間でよい。混練処理時には、ポリオレフィン系複合樹脂を不活性ガス雰囲気下におくことが好ましい。場合により、スチームを添加したり、減圧下ポリオレフィン系複合樹脂中の揮発分を除去してもよい。混練処理後の成形条件は一般に、成形圧力としては、2~40MPaが挙げられる。成形温度は、一般に100~300℃の範囲、好ましくは160~230℃がよい。成形機としては、押出成形機、射出成形機等を使用し、せん断処理と成形を同時に行うこともできる。調製したポリオレフィン系複合樹脂について、以下に述べる。ポリオレフィン系複合樹脂は、シラン処理層状化合物が0.2~80質量%、好ましくは1.0~50質量%及びポリオレフィン20~99.8質量%、好ましくは50~99質量%からなっている。又、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物は、層状化合物の層電荷から算出されたイオン交換容量の60~1000%、好ましくは60~200%を含有している。60~1000%をはずれると、層状化合物のポリオレフィンへの分散性が低下する場合がある。

【0013】本発明に用いるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレンを重合して得られる樹脂で、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。ポリプロピレンは、メルトフローレート（MFR：230℃、21.2N荷重）1~400g/10分のプロピレンホモ重合体、プロピレンブロック乃至プロピレンランダム共重合体のものが好ましい。プロピレンブロック乃至プロピレンランダム共重合体としては、コモノマーとしては、エチレンが好ましく、その含有量は30質量%以下のものが更に好ましい。又、ポリプロピレンの立体規則性[mmmm]は30重量%以上あれば良いが、エチレン・プロピレンブロック共重合体の場合において、エチ

レン含量が20質量%程度の場合には、ポリプロピレン部の立体規則性[mmmm]は95%以上が好ましい。

【0014】本発明のシラン処理層状化合物含有するポリオレフィン系複合樹脂をマスターバッチとして用い、熱可塑性樹脂を配合混練し複合樹脂組成物を製造することができる。この場合、層状化合物が0.1~40質量%、好ましくは0.1~30質量%の範囲に収める。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリフェニレンサルファイド及びポリカーボネート等が挙げられる。特に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンが好ましい。本発明で得られた複合樹脂組成物は、更にエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を配合し、硬度、耐熱性、引張り伸び、耐衝撃性及び成形性を改良することができる。又、予め、シラン処理した層状化合物に水等の発泡剤を加えることにより、発泡倍率の調節が容易なポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造することもできる。

【0015】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【実施例1】

①ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母の調製
内容積5リットルの二つ口フラスコに蒸留水4リットルを入れ、攪拌しながら弗素四珪素雲母（コープケミカル社製、製品名ソマシフME-100、層電荷：0.6）20gを徐々に添加した。添加後、弗素四珪素雲母の水溶液を室温で1時間攪拌した。次に、この溶液にジメチルジクロロシラン〔 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 〕4ミリリットルを徐々に滴下した。滴下後、室温で1時間攪拌を続け、次いで100℃に昇温し、同温度で2.5時間攪拌した。この間に弗素四珪素雲母のコロイド溶液はスラリー溶液に変化した。このスラリー溶液に炭酸ソーダ4gを溶解した水溶液100ミリリットルを添加し、10分間攪拌を継続（この時の溶液のPHは9）後、シラン処理弗素四珪素雲母溶液を加圧器（空気圧0.5MPa、膜孔径3 μm のメンブレンフィルター使用）で熱処理した。処理に要した時間は6分であった。得られたろ過物を室温で16時間真空乾燥し、ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母22gを調製した。調製したシラン処理弗素四珪素雲母中のナトリウム化合物量は、ソマシフME-100の層電荷から算出されたイオン交換容量の130%量であった。

②複合樹脂製造

ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母1g及び参考例1のポリプロピレン19gの混合物を、内容積30ミリリットルのプラストミルを使用し、210℃及び回転速度50rpmの条件で5分間熱せん断処理した。こ

の混練物を成形温度210℃で熱プレスして、シート

（横1.5cm、縦4.0cm及び厚さ1.0mm）を作製した。作製シートを目視で観察したところ、弗素四珪素雲母による濁りがシート内には見られなかった。次に、作製したシートから横4mm、縦4.0cmのシートを切り出し、固体粘弾性の測定を行なった。測定装置としては、岩本製作所（株）製の全自動測定型固体粘弾性測定装置、粘弾性スペクトロメータtypeVES-F-IIIを使用した。測定条件は、初期荷重9.8N、周波数10Hz、開始温度0℃、終了温度160℃である。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0016】【実施例2】

①ジエチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母の調製
ジメチルジクロロシラン4ミリリットルをジエチルジクロロシラン8ミリリットルに代えた他は、実施例1と同様にして、ジエチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母24gを調製した。

②複合樹脂の製造

ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母をジエチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母に代えた他は、実施例1と同様にして、プレスシートを作製した。作製シートを目視で観察したところ、弗素四珪素雲母による濁りがシート内には見られなかった。次に、実施例1と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0017】【実施例3】

①ジエチルジクロロシラン処理モンモリロナイトの調製
弗素四珪素雲母20gをNa-モンモリロナイト（クニミネ工業社製、製品名クニピアF、層電荷：0.3）20g、ジメチルジクロロシラン4ミリリットルをジエチルジクロロシラン8ミリリットルに代えた他は、実施例1と同様にして、ジエチルジクロロシラン処理モンモリロナイト23gを調製した。

②複合樹脂の製造

ジメチルジクロロシラン処理モンモリロナイトをジエチルジクロロシラン処理モンモリロナイトに代えた他は、実施例1と同様にして、プレスシートを作製した。作製シートを目視で観察したところ、モンモリロナイトによる濁りがシート内に極僅かながら観察された。次に、実施例1と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0018】【実施例4】

①ビニルトリクロロシラン処理弗素四珪素雲母の調製
ジメチルジクロロシラン4ミリリットルをビニルトリクロロシラン4ミリリットルに代えた他は、実施例1と同様にして、ビニルトリクロロシラン処理弗素四珪素雲母22gを調製した。

②複合樹脂の製造

ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母をビニトリクロロシラン処理弗素四珪素雲母に代えた他は、実施例1と同様にして、プレスシートを作製した。作製シートを目視で観察したところ、弗素四珪素雲母による濁りがシート内に極僅かながら観察された。次に、実施例1と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0019】[実施例5]

①γ-（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン処理弗素四珪素雲母の調製

ジメチルジクロロシラン4ミリリットルをγ-（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ 4ミリリットル及び濃塩酸4ミリリットルに代えた他は、実施例1と同様にして、γ-（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン処理弗素四珪素雲母21gを調製した。

②複合樹脂の製造

ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母をγ-（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン処理弗素四珪素雲母に代えた他は、実施例1と同様にして、プレスシートを作製した。作製シートを目視で観察したところ、弗素四珪素雲母による濁りがシート内に極僅かながら観察された。次に、実施例1と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0020】[実施例6]

①シクロヘキシルメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母の調製

ジメチルジクロロシラン4ミリリットルをシクロヘキシルメチルジクロロシラン $[\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2]$ 4ミリリットルに代えた他は、実施例1と同様にして、シクロヘキシルメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母23gを調製した。

②複合樹脂の製造

ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母をシクロヘキシルメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母に代えた他は、実施例1と同様にして、プレスシートを作製した。作製シートを目視で観察したところ、弗素四珪素雲母による濁りがシート内に極僅かながら観察された。次に、実施例1と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0021】[比較例1]

①ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母の調製

実施例1において、ジメチルジクロロシランによる処理後、炭酸ソーダによる処理を行わないで、即ち、酸性条件下で、スラリーをろ過した。ろ過に要した時間は6分であった。得られたろ過物を室温で16時間真空乾燥し、ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母21gを調製した。

②複合樹脂の製造

上記ジメチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母を使用した他は、実施例1と同様にして、プレスシートを作製した。作製シートを目視で観察したところ、弗素四珪素雲母による濁りがシート内に多数観察された。次に、実施例1と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。高温領域の貯蔵弾性率が著しく低下していることが分かる。

【0022】[比較例2]

①ジエチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母の調製

実施例2において、ジエチルジクロロシランによる処理後、炭酸ソーダによる処理を行わないで、即ち、酸性条件下で、スラリーをろ過した。ろ過に要した時間は7分であった。得られたろ過物を室温で16時間真空乾燥し、ジエチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母24gを調製した。

②複合樹脂の製造

上記ジエチルジクロロシラン処理弗素四珪素雲母を使用した他は、実施例2と同様にして、プレスシートを作製した。作製シートを目視で観察したところ、弗素四珪素雲母による濁りがシート内に多数観察された。次に、実施例2と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。低温及び高温領域の貯蔵弾性率が著しく低下していることが分かる。

【0023】[参考例1] 実施例及び比較例で使用したポリプロピレンは、特開平11-269218号公報の実施例1記載（Ti-Mg触媒）の方法によって製造したホモ重合体で、立体規則性（mmmm）が98%、固有粘度 $[\eta]$ が3.5の樹脂である。

【0024】[参考例2] 参考例1のポリプロピレン20gに層状化合物を配合せず、このまま、実施例1と同様にして、プレスシートを作製した。次に、実施例1と同様にして、シートの固体粘弾性の測定を行なった。20及び140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0025】

【表1】

表 1-1

	層状化合物	シラン化合物	アルカリ金属
実施例 1	弗素 四珪素雲母	ジメチルジ クロシラン	炭酸ナトリウム
実施例 2	弗素 四珪素雲母	ジエチルジ クロシラン	炭酸ナトリウム
実施例 3	モンモリロナイト	ジエチルジ クロシラン	炭酸ナトリウム
実施例 4	弗素 四珪素雲母	ヒニトリ クロシラン	炭酸ナトリウム
実施例 5	弗素 四珪素雲母	(a)	炭酸ナトリウム
実施例 6	弗素 四珪素雲母	(b)	炭酸ナトリウム
比較例 1	弗素 四珪素雲母	ジメチルジ クロシラン	なし
比較例 2	弗素 四珪素雲母	ジエチルジ クロシラン	なし
参考例 2 (c)	なし	なし	なし

注) (a) : γ - (アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシ
ラン

(b) : シクロヘキシルメチルジクロロシラン

(c) : ポリプロピレン単独

【0026】

【表2】

表 1-2

	層状化合物 による濁り	固体粘弾性MPa	
		20℃	140℃
実施例 1	なし	2330	392
実施例 2	なし	2430	401
実施例 3	なし	2020	310
実施例 4	極少	2340	—
実施例 5	極少	2270	305
実施例 6	極少	2040	257
比較例 1	多い	2140	276
比較例 2	多い	1840	273
参考例 2	—	1630	220

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、層状化合物、有機シラン化合物及びプロトン性溶媒の処理物に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を処理して得られたシラン処理層状化合物と、ポリオレフィンを配合すると、透明で軽量且つ高剛性のポリオレフィン系複合樹脂を製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

タームコード (参考)

C O B L 101/00

C O B L 101/00

(72) 発明者 伊藤 和彦

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 安彦 聡也

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

F ターム (参考) 4F070 AA12 AB03 AC22 AD06 AE01

FA03 FB04 FC03

4J002 BB031 BB121 BC031 CF001

CG001 CH001 CL001 CN011

DJ006 DJ056 FB076 FB086

FB096 FD016

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.